

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-190273

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 09 D 11/00  
C 09 B 67/46  
C 09 D 11/00  
11/16

識別記号

1 0 1

P S Z

P T Z

1 0 5

庁内整理番号

7433-4H

A-8721-4J

B-8721-4J

③ 公開 昭和62年(1987)8月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

④ 発明の名称 記録液

⑪ 特 願 昭61-30900

⑫ 出 願 昭61(1986)2月17日

⑬ 発 明 者 栄 田 毅 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
⑬ 発 明 者 菅 祐 子 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
⑬ 発 明 者 城 田 勝 浩 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
⑭ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
⑭ 代 理 人 弁理士 吉田 勝廣

## 明 細 書

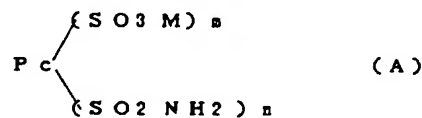
## 1. 発明の名称

記 録 液

## 2. 特許請求の範囲

(1) 記録像を形成する成分である記録剤およびこの記録剤を溶解または分散するための液媒体を含む記録液において、記録剤として下記の一般式

(A) で表される染料の少なくとも1種が含有されていることを特徴とする記録液。



(但し、式中のPcは、中心原子として、Cu、Fe、Co、Ni、Mg、Sn、ZnまたはMnのいずれかを配位したフタロシアニン骨格、または金属原子を配位しない無金属フタロシアニン骨格を示し、Mはアルカリ金属、アンモニウムおよび有機アミン類の中から選ばれるいずれか一つの塩基を示し、mは2～3の数を示し、nは1～2

の数を示す。) で表わされる化合物が含有されていることを特徴とする記録液。

(2) 中心配位原子がCuである化合物を記録剤とする特許請求の範囲第(1)項に記載の記録液。

(3) 不純物として含まれる遊離銅イオンの量が5ppm以下である特許請求の範囲第(2)項の記録液。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規な記録液(以下インクという)に関し、特にインクを記録ヘッドに設けられた微細な吐出口(吐出オリフィス)から吐出させ、液滴として飛翔させて記録を行う方式に適したインクに関する。

(従来技術)

従来から紙等の被記録材に記録を行う筆記具(万年筆・フェルトペン等)には、インクとして各種の染料を水またはその他の有機溶剤に溶解せしめたものが使用されている。

またピエゾ振動子による振動あるいは高電圧印加による静電引力等により、記録ヘッド内のインクを吐出オリフィスから吐出させて記録を行う所謂インクジェット方式においても、各種染料を水または有機溶剤等に溶解したインクが使用されている。しかし一般の万年筆・フェルトペンの様な文具用インクに比べるとインクジェット用インクは、多くの特性で一層厳密な条件が要求される。

この様なインクジェット方式は、いわゆるインクと称されるインクの液滴(droplet)を飛翔させ、これを被記録材に付着させて記録を行うものである。かかるインクは、記録剤(染料または顔料が用いられる)およびこれを溶解または分散する液媒体(水または各種有機溶剤あるいはこれらの混合物が用いられる)を基本的成分とし、また必要に応じて各種添加剤が添加されている。

(発明が解決しようとしている問題点)

従来、この種のインクとして、例えば、特公開50-8361号公報、特公開51-40484号公報、特公開52-13126号公報、特公開

(7) 臭気、毒性、引火性等の安全性に優れたものであること、

(8) 記録液に熱エネルギーを与えて液滴を発生させる前述の装置に用いられる記録液では、熱的安定性の高いこと、  
等が挙げられる。

上記の様な諸特性を同時に満足させることは相当に困難である。前記した従来技術は、この点で不満足なものであった。

かかる目的の記録に適用するインクは基本的に染料とその液媒体とから組成されるものである。上記のインク特性は染料固有の性質に左右されるところが大きい。従って、インクが上記特性を具備するように染料を選択することは、かかる技術分野において極めて重要な技術である。

かくして本発明は、鋭意検討の結果、かかる目的に用いるインクに好適な染料を見出すことにより完成されたものである。

(発明の開示)

即ち、本発明は、記録像を形成する成分である

52-13127号公報、特開昭50-95008号公報に示される様に各種染料または顔料を水系または非水系溶媒に溶解または分散させたものが知られている。この種のインクの好ましい条件としては

(1) 吐出条件(圧電素子の駆動電圧、駆動周波数、オリフィスの形状と材質、オリフィス径等)にマッチングした液物性(粘度、表面張力、電導度等)を有していること、

(2) 長期保存に対して安定で、微細な吐出口や毛細孔の目詰まりを起こさないこと、

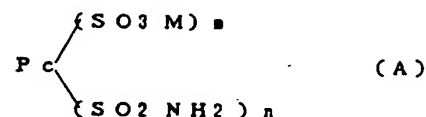
(3) 被記録材(紙、フィルム等)に対して定着が速くドットの周辺が滲らかで滲みの小さいこと、

(4) 印字された画像の色調が鮮明で濃度が高いこと、

(5) 印字された画像の耐水性・耐光性等の堅牢度が優れていること、

(6) インク周辺材料(容器、連結チューブ、シール材等)を侵さないこと、

記録剤およびこの記録剤を溶解または分散する為の液媒体を含む記録液において、記録剤として下記の一般式(A)で表される染料の少なくとも1種が含有されていることを特徴とする記録液である。



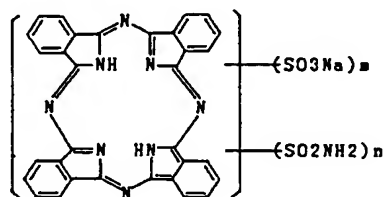
但し、式中のPcは、中心原子として、Cu、Fe、Co、Ni、Mg、Sn、ZnまたはMnのいずれかを配位したフタロシアニン骨格、または金属原子を配位しない無金属フタロシアニン骨格を示し、Mはアルカリ金属、アンモニウムおよび有機アミン類の中から選ばれるいずれか一つの塩基を示し、mは2~3の数を示し、nは1~2の数を示す。

次に本発明を更に詳細に説明すると、本発明者は、前述の本発明の目的を達成すべく、インクの記録剤成分である染料について詳細な研究を行ったところ、特定のフタロシアニン系染料がインク

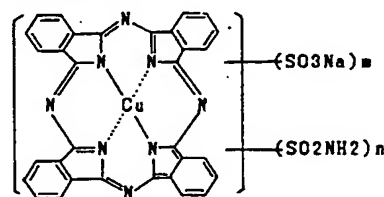
の記録剤、特にインクジェット方式で使用するインクの記録剤として好適であり、このような特定のフタロシアニン系染料をインクの記録剤として採用することによって、インクジェット方式で使用了場合において、吐出条件にマッチングした液物性、長期保存安定性、被記録材に対するインク定着性、画像の鮮明性、高濃度の画像、画像の耐光性、耐水性その他の要求性能を満足するインクが得られることを知見したものである。

本発明で使用し、主として本発明を特徴づける上記一般式(A)で表される染料としては、上記一般式(A)に包含される限り、いずれの染料でもよいものであるが、特に好ましい具体例としては例えば下記のもの挙げられる。

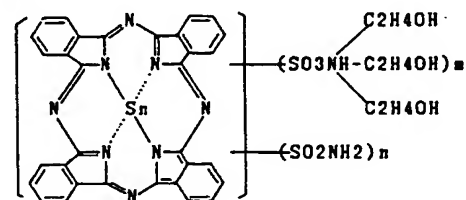
例示化合物1



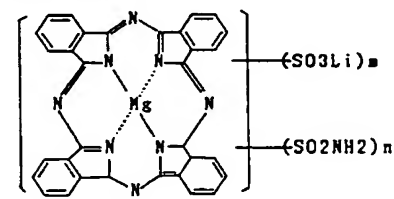
例示化合物5



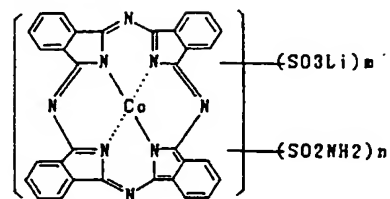
例示化合物6



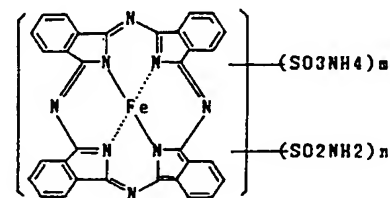
例示化合物7



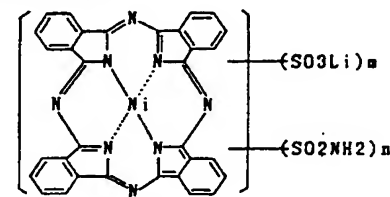
例示化合物2



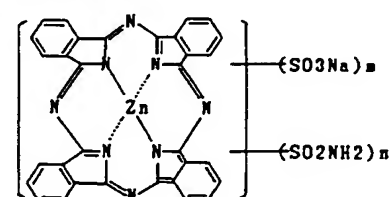
例示化合物3



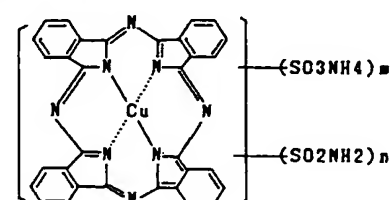
例示化合物4



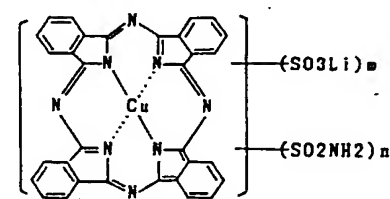
例示化合物8



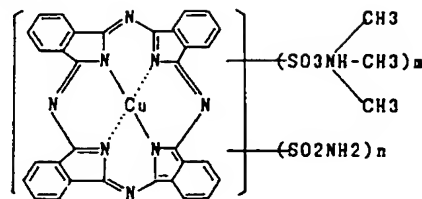
例示化合物9



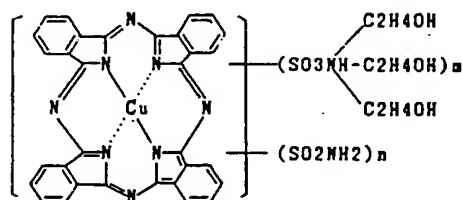
例示化合物10



## 例示化合物11



## 例示化合物12



以上の如き、前記一般式(A)で表される特定の染料をインクの記録剤として使用することによって、粘度・表面張力等の物性値が適正範囲内にあり、微細な吐出オリフィスを目詰まりさせず、十分に高い濃度の記録画像を与え、熱的安定性が高く、保存中に物性値変化あるいは同形分の析出を生じることなく、被記録材の種類を制限せずに種々の部材に記録が行え、定着速度が大き

また、一般式(A)の染料が金属フタロシアニンである場合には、インク中のフリーの金属イオン、例えば銅イオンは5ppm以下の濃度とするのが好ましく、フリーの金属イオン濃度が高くなると、特に熱エネルギーを与えて液滴を吐出させる方式では、記録ヘッドの吐出停止を生じることがあるので好ましくない。

上述の染料の含有量は、液媒体成分の種類、インクに要求される特性等に依存して決定されるが、一般にはインク全重量に対して、重量パーセントで0.1~20%、好ましくは0.5~15%、より好ましくは1~10%の範囲とされる。該染料はもちろん単独で若しくは2種以上を組合せて、あるいは該染料を必須成分としてこの他に他の直接染料、酸性染料などの各種染料を併用して使用することができる。

本発明のインクに使用するのに好適な溶媒は、水または水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であり、特に好適なものは水と水溶性有機溶剤と混合溶媒であって、水溶性有機溶剤としてインクの乾

く、耐水性・耐光性・耐摩耗性および解像度の優れた画像を与えるインクが得られる。

以上の如き一般式(A)で示される染料はいずれも本発明において使用でき、上記の如き顕著な効果を奏するものであるが、本発明において特に好ましい染料は、前記一般式(A)において、分子中のスルホン酸基(-SO<sub>3</sub>M)の数とスルホンアミド基(-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)との数のバランスのとれたもの、例えば、一般式(A)中のmが2~3そしてnが1~2のものである。このようなmとnとの数のバランスをとることにより、染料が液媒体中に十分且つ安定的に溶解し、インクを長期的保有しても沈殿物等を生じることが全くなく、記録時に記録ヘッドのオリフィス先端での目詰まりの恐れが無くなる。またこのようなmとnの範囲とすることによって形成された画像の耐水性が十分高く保持することができる。これに対して、mとnの数のバランスが崩れると染料の溶解安定性が低下したり、記録画像の耐水性が低下したりする。

燥防止効果を有する多価アルコールを含有するものである。また、水としては、種々のイオンを含有する一般の水でなく、脱イオン水を使用するのが好ましい。水と混合して使用される水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1~4アルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含む

アルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールメチル（またはエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（またはエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましいものである。

インク中の上記水溶性有機溶剤の含有量は、一般にはインクの全重量に対して重量％で5～95重量％、好ましくは10～80重量％、より好ましくは20～50重量％の範囲である。

このときの水の含有量は、上記溶剤成分の種類、その組成或いは所望されるインクの特性に依存して広い範囲で決定されるが、インク全重量中で一般に10～90％、好ましくは10～70

等の無機塩類等の比抵抗調整剤が添加される。

尚、熱エネルギー的作用によってインクを吐出させるタイプのインクジェット方式に適用する場合には、熱的な物性値（例えば、比熱、熱膨張係数、熱伝導率等）が調整されることもある。

以上の如き本発明のインクは、種々の筆記具、記録器具等による記録用インクとして有用なものであり、特にインクジェット用のインクとして有用である。

好ましい1例としてインクジェット方式の場合を説明すると、このインクジェット方式は、インクをノズルより効果的に離脱させて、射程体である被記録材にインクを付与し得る方式であれば、いかなる方式でもよく、それらの方式の代表的なものは、例えば、アイイーイーイー トランス アクションズ オン インダストリー アプリケーションズ (IEEE Transactions on Industry Applications) Vol. JA-13, No. 1 (1977年2, 3月号)、日経エレクトロニクスの1976年4月19日号、1973年1月29日号および1974

年、より好ましくは20～70％を占める範囲内とされる。

この様な成分から調合される本発明のインクは、それ自体で記録特性（信号応答性、液滴形成の安定性、吐出安定性、長時間の連続記録性、長時間の記録休止後の吐出安定性）保存安定性、被記録材への定着性、或いは記録画像の耐光性、耐候性、耐水性等いずれもバランスのとれた優れたものである。そしてこの様な特性を更に改良する為に、従来から知られている各種添加剤を更に添加含有せしめてもよい。

例えば、ポリビニルアルコール、セルロース類、水溶性樹脂等の粘度調整剤；カチオン、アニオン或いはノニオン系の各種界面活性剤、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の表面張力調整剤；緩衝液によるpH調整剤、防カビ剤等を挙げることができる。

また、インクを帯電するタイプのインクジェット方式に使用されるインクを調合する為には、塩化リチウム、塩化アンモニウム、塩化ナトリウム

年5月8日号に記載されている。これらに記載の方式は、本発明のインクの使用に好適なものであり、その幾つかを説明すると、先ず静電吸引方式があり、この方式では、ノズルとノズルの数mm前方に置いた加速電極との間に強電界を与えて、ノズルよりインクを粒子化して次々に引出し、引出したインクが偏向電極間を飛翔する間に情報信号を偏向電極に与えて記録する方式と、インク粒子を偏向することなく、情報信号に対応してインク粒子を噴射する方式とがあり、いずれも本発明のインクに有効である。

第2の方式としては、小型ポンプでインクに高圧を加え、ノズルを水晶振動子等で機械的に振動させることにより、強制的に微小インク粒子を噴射する方式であり、噴射されたインク粒子は噴射と同時に、情報信号に応じて帯電させる。帯電したインク粒子は偏向電極板間を通過する際、帯電量に応じて偏向される。この方式を利用した別の方式としてマイクロドットインクジェット方式と称される方式もあり、この方式では、インク圧

力、励振条件をある範囲の適正值に保ち、ノズル先端より大小二種類のインク液滴を発生し、この中小液滴のみを記録により利用するものである。この方式の特徴は、従来並みの太いノズル口径でも微小液滴群を得ることができる。

第3の方式としてはピエゾ素子方式があり、この方式では、インクに加える圧力手段として、他方式の如くポンプの様な機械的手段でなく、ピエゾ素子を利用する。ピエゾ素子に電気信号を与えて機械的変位を生じさせることにより、インクに圧力を加え、ノズルより噴射させる方式である。

また、特開昭54-51837号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式も有効に使用することができる。

以上の如き本発明のインクは、その記録剤として特定のフタロシアニン系染料を採用したことにより、一般的記録用のインクとして勿論、特にイ

ンクジェット方式に使用するインクとして、優れた長期保存安定性、吐出安定性、吐出応答性等の記録特性を有するとともに被記録材に付与されることによって、優れたインク定着性を示し、特に耐光性、耐水性、鮮明性、解像性等に優れた記録画像を与えるものである。

次に実施例および比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中、部または%とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

#### 実施例1

例示化合物(1)の染料 ( $m=3, n=1$ )	5部
ジエチレングリコール	30部
N-メチル-2-ピロリドン	15部
水	50部

上記組成物を容器の中で充分混合溶解し、孔径1 $\mu$ mのテフロンフィルターで加圧濾過した後、真空ポンプを用いて脱気処理し本発明のインクとした。得られたインクを用いて、ピエゾ振動子によってインクを吐出させるオンデマンド型記録ヘッド(吐出オリフィス径50 $\mu$ m・ピエゾ振動

子駆動電圧60V、周波数4KHz)を有する記録装置により、下記の(T1)~(T5)の検討を行ったところ、いずれも良好な結果を得た。

(T1) インクの長期保存性；インクをガラス容器に密閉し、-30℃と60℃で6カ月間保存した後でも不溶分の析出は認められず、液の物性や色調にも変化がなかった。

(T2) 吐出安定性；室温、5℃、40℃の雰囲気中でそれぞれ24時間の連続吐出を行ったが、いずれの条件でも終始安定した高品質の記録が行えた。

(T3) 吐出応答性；2秒毎の間欠吐出と2カ月間放置後の吐出について調べたが、いずれの場合もオリフィス先端での目詰まりがなく、安定で均一に記録された。

(T4) 記録画像の品質；下表の被記録材に記録された画像は濃度が高く鮮明であった。室内光に3カ月さらしたのちの濃度の低下率は1%以下であり、また、水中に1分間浸した場合、画像の滲みは極めてわずかであった。

(T5) 各種被記録材に対する定着性；下表に記述の被記録材に印字し15秒後の印字部を指でこすり、画像ずれ・滲みの有無を判定した。いずれも画像ずれ・滲み等がなく優れた定着性を示した。

被記録材名	分類	メーカー
銀 環 上 質 紙	山陽国策パルプ	紙 鶴
セブンスター 上 質 紙	北 越 製 紙	紙 鶴
白 牡 丹 中 質 紙	木 州 製 紙	紙 鶴
東洋濾紙No4	ノンサイズ紙	東 洋 濾 紙 鶴

#### 実施例2

例示化合物(4)染料 ( $m=2, n=2$ )	6部
ジエチレングリコール	25部
水	69部

実施例1と同様に上記の組成の本発明のインクを調製し、記録ヘッド内のインクに熱エネルギーを与えて液滴を発生させ記録を行うオンデマンドタイプのマルチヘッド(吐出オリフィス径35 $\mu$ m、発熱抵抗体抵抗値15.0 $\Omega$ 、駆動電圧30V、周波数2KHz)を有する記録装置を用い

て実施例1と同様に(T1)~(T5)の検討を行ったが、全ての検討実験において優れた結果を得た。

### 実施例3

例示化合物(3) 染料 ( $m=3, n=2$ )	4 部
ジエチレンエチレングリコール	25 部
N-メチル-2-ピロリドン	20 部
水	51 部

実施例1と同様にして上記の組成の本発明のインクを調製した。このインクをフェルトペンに充填し、中質紙(白牡丹:木州製紙)に筆記して耐水性およびキャップをはずして24時間放置後の筆記性を調べた。本実施例のインクは耐水性および放置後の筆記性に共に優れていた。

### 実施例4~14

実施例1と同様の方法により、下記第1表に記載の組成の本発明のインクを調製し、また、実施例2と同様に(T1)~(T5)の検討を行った。これらのインクは、長期保存性、記録性、記録画像の定着性、鮮明性等において全て良好な結

果を与えた。尚染料に付した数字は前記例示化合物の番号を示す。

### 第 1 表

### 実施例4

染料2 ( $m=3, n=1$ )	5 部
ジエチレングリコール	30 部
水	65 部

### 実施例5

染料4 ( $m=2, n=1$ )	5 部
エチレングリコール	30 部
ポリエチレングリコール (Mwt.200)	5 部
水	60 部

### 実施例6

染料6 ( $m=2, n=2$ )	6 部
ジエチレングリコール	20 部
N-メチル-2-ピロリドン	15 部
水	59 部

### 実施例10

染料9 ( $m=2, n=1$ )	4 部
ジエチレングリコール	25 部
N-メチル-2-ピロリドン	15 部
水	56 部

(遊離銅イオン濃度 4.1 ppm)

### 実施例11

染料10 ( $m=3, n=1$ )	6 部
ジエチレングリコール	30 部
N-メチル-2-ピロリドン	15 部
水	49 部

(遊離銅イオン濃度 3.6 ppm)

### 実施例12

染料10 ( $m=2, n=2$ )	6 部
ジエチレングリコール	30 部
N-メチル-2-ピロリドン	15 部
水	49 部

(遊離銅イオン濃度 4.7 ppm)

### 実施例13

染料11 ( $m=3, n=2$ )	5 部
---------------------	-----

### 実施例7

染料8 ( $m=3, n=2$ )	4 部
ジエチレングリコール	20 部
N-メチル-2-ピロリドン	15 部
水	61 部

### 実施例8

染料5 ( $m=3, n=2$ )	5 部
ジエチレングリコール	30 部
トリエチレングリコールモノメチルエーテル	10 部
水	55 部

(遊離銅イオン濃度 4.6 ppm)

### 実施例9

染料5 ( $m=2, n=1$ )	6 部
エチレングリコール	25 部
1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	10 部
水	59 部

(遊離銅イオン濃度 3.8)

ジエチレングリコール 30部  
 トリエチレングリコールモノメチルエーテル 10部  
 水 55部

(遊離銅イオン濃度 2.9 ppm)

実施例14

染料12 ( $m=3$ ,  $n=1$ ) 4部  
 ジエチレングリコール 20部  
 ポリエチレングリコール (Mwt.200) 10部  
 水 66部

(遊離銅イオン濃度 4.0 ppm)

以上説明した通り、本発明のインクを用いることにより、

- (1) 液の長期保存安定性、特に熱的安定性が良好で、吐出口の目詰まりを起こしにくい。
- (2) 温度や駆動条件の変動に対して、安定吐出のフローランスが広い。
- (3) 被記録材への定着が速く、画像は鮮明である。
- (4) 印字物の耐水性・耐光性が良好である。

(5) インクの安全性が高く、周辺材料(容器シール材等)を侵さない。  
 等の利点がある。

特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 弁理士 吉田 勝 広





## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-190273

(43)Date of publication of application : 20.08.1987

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

C09B 67/46

C09D 11/00

C09D 11/16

C09D 11/16

(21)Application number : 61-030900

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 17.02.1986

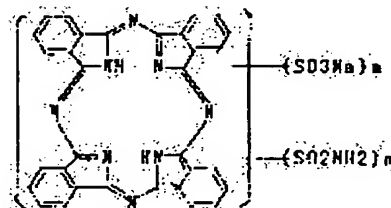
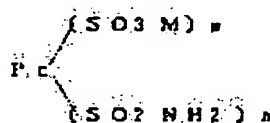
(72)Inventor : SAKAEDA TAKESHI  
SUGA YUKO  
SHIROTA KATSUHIRO

## (54) RECORDING LIQUID

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a recording liquid composed of a specific phthalocyanine dye and a liquid medium, especially suitable for ink jet recording, having excellent long-term stability and ink-fixability and giving a recorded image having excellent definition, light-resistance, water-resistance, etc.

**CONSTITUTION:** The objective recording liquid can be produced by compounding (A) a compound of formula I (Pc is phthalocyanine skeleton having coordinated Cu, Fe, Co, Ni, Mg, Sn, Zn or Mn as center atom or free from coordinated metallic atom; M is alkali metal, ammonium or organic amine; m is 2W3; n is 1W2) (e.g. the compound of formula II, etc.), (B) a liquid medium for dissolving or dispersing the compound and, if necessary, (C) various additives. The content of the compound of formula I is preferably 1W10(wt)% based on the whole ink composition. The liquid medium is preferably a mixture of water and a water-soluble organic solvent (e.g. diethylene glycol) and the amounts of water and the organic solvent are preferably 20W70% and 20W50% based on the whole ink composition, respectively.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]